

ZSM-5 沸石分子筛的高压吸附储氢特性

杜晓明 吴二冬

(中国科学院金属所沈阳材料科学国家联合实验室 沈阳 110016)

摘 要 研究了 ZSM-5 沸石分子筛对氢的超临界吸附特性. 结果表明, 在 77 K/5 MPa、195 K/7 MPa、293 K/7 MPa 条件下, ZSM-5 沸石分子筛的储氢质量分数分别为 1.97%、0.65% 和 0.4%. 用 Clausius-Clapeyron 方程求得的等量吸附热 (3.8 kJ/mol) 与吸附量无关, 表明该分子筛是一种表面势场均匀的吸附剂. 将表面过剩吸附理论与描述 I 型等温线的诸理论模型结合, 分析了超临界吸附等温线, 发现基于 Toth 方程的等温线模型在整个实验范围内与实验数据吻合较好, 由该模型计算出的氢吸附相密度在 77 K 达到 55.6 kg/m³. 根据回归参数讨论了超临界条件下氢在微孔沸石分子筛中的吸附机理, 确认了氢在微孔沸石分子筛中的吸附为物理吸附.

关键词 无机非金属材料, 储氢, 超临界吸附, 沸石分子筛 ZSM-5, 表面过剩吸附

分类号 TB383

文章编号 1005-3093(2006)06-0591-06

Hydrogen adsorption property of zeolite molecular sieve ZSM-5 under high-pressure

DU Xiaoming WU Erdong*

(Shenyang National Laboratory for Materials Sciences,
Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016)

Manuscript received November 23, 2005; in revised form July 24, 2006.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23971952, E-mail: ewu@imr.ac.cn

ABSTRACT The supercritical adsorption behaviors of hydrogen on microporous zeolite ZSM-5 were investigated at 77, 195 K and room temperature (293 K) and at pressures up to 7 MPa, using a volumetric method. The measured hydrogen storage mass fractions of ZSM-5 are 1.97% at 77 K/5 MPa, 0.65% at 195 K/7 MPa and 0.4% at 293 K/7 MPa respectively. The isosteric heat of adsorption for hydrogen calculated by the Clausius-Clapeyron equation is independent on increasing hydrogen loadings, which indicates that ZSM-5 is an energetically homogenous adsorbent for adsorption of hydrogen. By means of the surface excess adsorption theory, several models describing type-I isotherms have been used to analyze the supercritical adsorption isotherms. It is shown that the isotherm model based on Toth equation can preferably describe the experimental data over the entire experimental range. A density of the adsorbed hydrogen of 55.6 kg/m³ at 77 K is estimated by the model. The mechanism of hydrogen adsorption in microporous zeolite at supercritical conditions is explicated in term of the values of parameters in the models defined by nonlinear regression. It is confirmed that the hydrogen adsorption in the microporous zeolite is physisorption.

KEY WORDS inorganic nonmetallic materials, hydrogen storage, supercritical adsorption, zeolite molecular sieve ZSM-5, surface excess adsorption

氢气具有资源丰富、可再生、使用效率高和清洁等优点, 是一种具有广阔前景的清洁燃料. 氢气的存储方法除传统的压缩存储和液化存储外, 人们还相继开发出许多新的储氢方法, 如金属氢化物储氢^[1]、复杂化合物储氢^[2]和吸附储氢^[3,4]等. 其中低温物理

吸附储氢^[5]具有压力低、存储设备操作简便、容器自重轻和成本低廉等优点.

沸石类多孔材料以其独特而多样的三维孔状结构成为一种重要的储气介质. Weitkamp 等^[6]在 293~573 K、10 MPa 条件下研究了不同结构和成分的 A 型、X 型和 Y 型沸石的储氢性能, 发现其实用性较小. Langmi 等^[7]和 Nijkamp 等^[8]都在 77 K 下进行了各种不同沸石分子筛的氢吸附实验, 发现各种分子筛的吸氢量与其比表面积成比例. 其中 Langmi

2005 年 11 月 23 日收到初稿; 2006 年 7 月 24 日收到修改稿.

本文联系人: 吴二冬, 研究员

等测定的比表面积为 $725 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 NaY 沸石在 77 K、1.5 MPa 条件下的储氢质量分数达到 1.8%^[7], 而比表面积为 $430 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 ZSM-5 分子筛在 77 K、0.1 MPa 条件下的储氢质量分数也达到 0.7%^[8], 是 Nijkamp 等测定的所有沸石材料中吸附量最高的. 但是, 上述文献的作者们仅从吸附量的测定方面研究了沸石分子筛的吸附性能, 既未对吸附等温线作出理论解释 (特别是在低温), 也未计算出衡量吸附剂表面势场均匀程度的吸附热. 本文研究 ZSM-5 沸石分子筛的低温高压吸附储氢特性.

1 实验方法

实验用 ZSM-5 沸石分子筛, 其典型的晶胞组成为 $\text{H}_n \text{Al}_n \text{Si}_{96-n} \text{O}_{196} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, 结构类型为 MFI, 属正交晶系, 空间群为 Pnma, 晶胞参数 (nm) $a=2.007$, $b=1.992$, $c=1.342$, 骨架结构如图 1 所示. 在 Micromeritics ASAP2010 吸附仪上测定的比表面积为 $445 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔的总容积约为 $0.36 \text{ ml}/\text{g}$. 所用氢气为高纯氢 (99.999%). 实验所用低温介质为液氮和干冰与丙酮的混合物. 将 ZSM-5 分子筛充分干燥后, 样品称重为 0.5 g. 在吸附实验前, 将样品在吸附室内抽真空, 压力降至 1 Pa 以下, 同时加热到 400 °C 活化 4 h, 以脱除样品中的残余水分和气体.

采用体积法测定高压下氢的吸附量, 自制装置原理图如图 2 所示. 参比室容积为 5.18 ml, 置于室温 293 K 下. 吸附室容积为 3.98 ml, 除在室温下测定外, 均将其置于低温槽中. 实验温度测定误差为 $\pm 1 \text{ K}$, 压力传感器精度为 0.2%, 读数范围为 0.01~10 MPa.

采用逐步加压的方法分别测定 77、195 和 293 K 下的吸附等温线. 在每一测定温度下, 将参比室中的压力升至某一预定值, 然后使参比室与吸附室之间的压力相等并稳定后进行下一压力点的测定. 每个加压测定过程的平衡时间约为 20 min. 每步测试的平

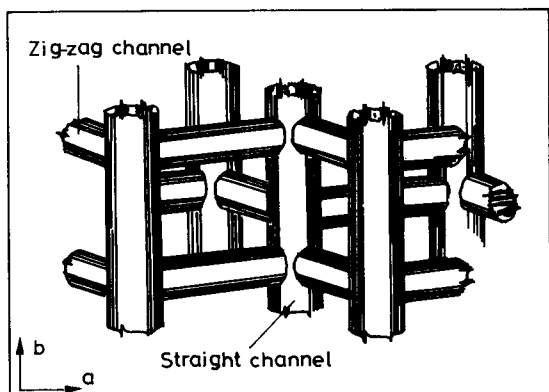


图 1 ZSM-5 的骨架结构

Fig.1 Framework structure of zeolite ZSM-5

衡吸附量可根据吸附室中吸附前后压力的变化采用实际气体定律得到, 然后将该过程的吸附量与前几个测量点的吸附量累加得到该压力值下的总吸附量. 每一测定温度下的吸附测量完成后, 再由最高压力逐步降压测脱附, 完成脱附测量后, 将系统抽真空, 同时调节到下一温度, 待系统稳定后, 再开始测量.

2 结果与讨论

2.1 吸附与脱附等温线

实验测定的 77、195、293 K 的吸附等温线如图 3 所示, 而对于脱附则只标出了 77 K 下的等温线. 实验所测的吸附等温线的最大平衡压力达到 7 MPa. 从图 3 可以看出, 脱附基本上没有出现滞留现象, 表明氢在沸石分子筛 ZSM-5 中发生了物理吸附. 多次重复的吸附/脱附操作对 ZSM-5 的吸附性能没有明显影响. 在 77 K/5 MPa、195 K/7 MPa 和 293 K/7 MPa 条件下 ZSM-5 的储氢质量分数分别为 1.97%、0.65% 和 0.4%. Nijkamp 等^[8] 在 77 K、1 个大气压下测定的 ZSM-5 的吸氢质量分数为 0.7%, 而本实验在同等条件下的测定结果为 0.72%. 关于 ZSM-5 的高压 (如 2 MPa 以上) 吸附储氢, 本文的最高储氢吸附量已略高于 Langmi^[7] 观测到的具有最高储氢性能的 Y 型沸石的吸附量 (1.8%), 这可能与二者的孔结构不同有关. Golden 等^[9] 测定的 305 K 和 343 K、1.5 MPa 下氢在与 ZSM-5 分子筛结构相同的高硅沸石 Silicalite 上的氢吸附量分别为 0.044% 和 0.032%, 比本实验 293 K、7 MPa 下的结果低一个数量级. 由于本文的实验与 Golden 等的实验条件都处于氢吸

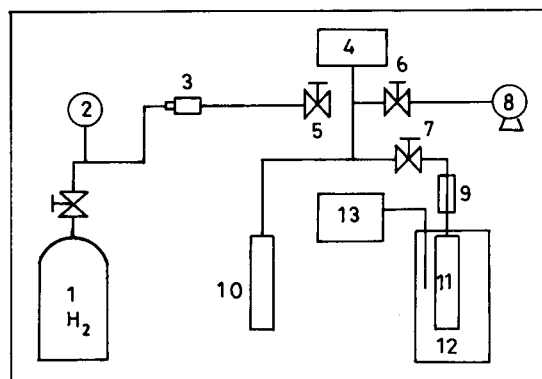


图 2 高压吸附装置原理图

Fig.2 Schematic diagram of high-pressure adsorption apparatus 1 hydrogen source; 2 pressure gauge; 3 gas purifier; 4 pressure transducer; 5, 6, 7 diaphragm mass and the sum valves; 8 vacuum pump; 9 filter; 10 reference cell; 11 adsorption cell; 12 cryostat; 13 thermoscope.

附量随压力线性增加的范围, 温度与压力的不同会对吸附量产生显著的影响. 另一方面, 与文献中报道的超级活性炭在 77 K/6 PMa 下的储氢质量分数 7.7%^[10] 和 9.8%^[11] 相比, 沸石分子筛 ZSM-5 的吸附储氢量还是很低的. 在众多原因中, 最主要的是 ZSM-5 的比表面积 (445 m²/g) 远小于超级活性炭 (2300 m²/g). 但是, 相同表面积的 ZSM-5 对氢的吸附量却并不小于超级活性炭对氢的吸附量. ZSM-5 的孔结构与活性炭的不同, 活性炭具有一维孔结构, 而 ZSM-5 分子筛具有单一的孔尺寸, 骨架中含有两种相互交叉的孔道体系 (图 1), 即平行于 *a* 轴方向的十元环孔道呈“之”字型和平行于 *b* 轴方向的十元环孔道呈直线型. 每个晶胞中含有 2 个直孔道、4 个“之”字型孔道及 4 个孔道交叉截面. 这种复杂的孔结构对氢气分子的存储可能更为有利. 三维的孔道壁对位于其中的气体分子可能形成吸附势场的叠加, 使吸附质分子较为稳定地吸附在孔中. Schuring 等^[12]、Vlugt 等^[13] 和 Smit 与 Maesen^[14] 通过理论计算和实验方法研究了链烷烃分子, 在这种孔道体系中都观察到吸附等温线上出现拐点. 他们将这种现象解释为链烷类分子优先吸附在分子筛的孔道中或孔道的相互交叉处. Smit 等^[15] 根据吸附质分子的大小、形状以及分子筛孔道尺寸作了进一步的解释, 认为支链烷烃分子大小与分子筛孔道尺寸相近, 在低压时优先吸附于孔道交叉处, 而当每个晶胞中吸附 4 个分子 (相当于 10 kPa) 后, 开始吸附于孔道中, 此时在等温线上出现拐点. 本文测定的吸附等温线基本符合 Langumir 类型, 在 10 kPa 附近没有观察到拐点. 氢分子的结构简单, 其尺寸比所用分子筛的孔道小很多. 因此可以判断, 氢分子没有呈现出吸附的优先性.

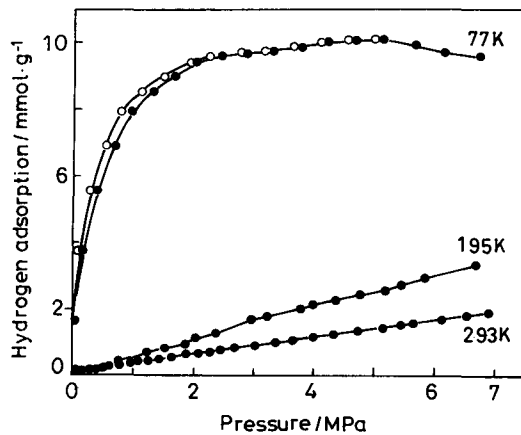


图 3 氢在 ZSM-5 上的吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherm of hydrogen on ZSM-5 solid circle is for adsorption, open circle is for desorption

2.2 吸附热效应

使用 Clausius-Clapeyron 方程

$$-R \left[\frac{d \ln P}{d(1/T)} \right]_n = -\Delta H \quad (1)$$

计算了氢在 ZSM-5 沸石分子筛上的等量吸附热, 其中 *P* 为压力, *R* 为气体常数, ΔH 为等量吸附热.

将实测的一定吸附量下的来 $\ln P$ 对 $1/T$ 作图, 得到一组等量吸附线, 如图 4 所示. 这些等量吸附线实际上是线性的, 根据方程 (1) 可由其斜率计算等量吸附热. 采用线性回归方法得到了这组直线的斜率, 结果如图 5 所示. 图 5 表明, 氢在 ZSM-5 分子筛上的等量吸附热随着吸附量的增大略有下降, 但下降幅度在 0.07% 范围内, 可将其视为测量吸附等温线数据的误差. 可见, 氢的等量吸附热在实验的温度及压力范围内是不变的, 其值约为 3.8 kJ/mol. 同时也表明, ZSM-5 分子筛是一种表面势场均匀的吸附剂. Golden 等^[9] 对高硅沸石 silicalite 的氢吸附的研究

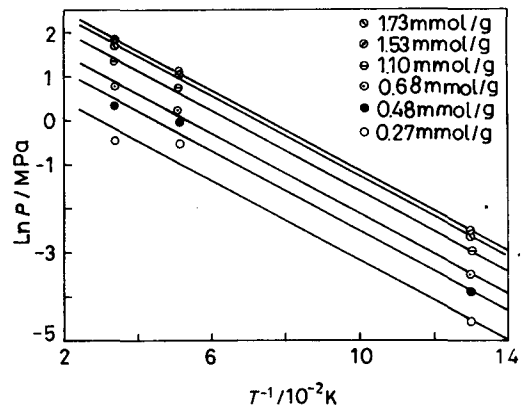


图 4 氢在 ZSM-5 上的等量吸附线

Fig.4 Isosteric line of hydrogen on ZSM-5

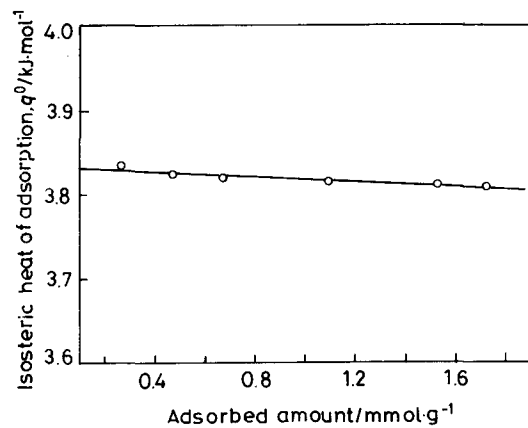


图 5 等量吸附热随吸附量的变化

Fig.5 Dependence of isosteric adsorption heat on adsorbed amounts

结果也得到了相同的结论,但其等量吸附热为 6 kJ/mol, 高于本文得到等量吸附热. 可能的原因是高硅沸石 silicalite 与 ZSM-5 相比其硅铝比远高于 ZSM-5, 接近于全硅沸石. 陈钟秀等^[16] 在研究 silicalite 和 ZSM-5 上吸附链烷时发现, 这些吸附质在 silicalite 上的吸附热高于 ZSM-5 上的吸附热的原因是前者的硅铝比高于后者.

2.3 超临界高压吸附等温线模型

从图 3 可知, 实验中测出的等温线基本符合 IUPAC 分类中的 I 型等温线, 但是在低温高压区的等温线上出现了吸附量的最大值. 这种现象在临界点以下的蒸汽吸附中是不存在的, 是一种超临界吸附的特殊现象. 但迄今的吸附理论都是针对临界点以下的吸附条件, 吸附平衡压力低于同温度下的饱和蒸汽压. 到目前为止, 关于超临界吸附机制还没有成熟的理论^[17]. 为此, 本文使用 Gibbs 方程对过剩吸附的定义分析本实验的数据. 实验所测的数据为过剩吸附量 n_{exc} , 可根据 Gibbs 方程转换成绝对吸附量 n_{abs} :

$$n_{exc} = n_{abs} - v_a \rho_g \quad (2)$$

其中 n_{abs} 为理论模型中的平衡吸附量, v_a 为吸附相体积, ρ_g 为气相主体密度. 式 (2) 通常可变换为:

$$n_{exc} = \left(\frac{n_{abs}}{v_a} - \rho_g \right) v_a = (\rho_a - \rho_g) v_a \quad (3)$$

其中 ρ_a 为吸附相密度.

由式 (2) 可知, 表面过剩吸附量等于绝对吸附量减去吸附相体积与气体密度的乘积. 使用下列描述

I 型吸附等温线的诸理论模型表示绝对吸附量:

$$n_{abs} = n_m \frac{(b \cdot P)^t}{1 + (b \cdot P)^t} \quad (\text{Langmuir - Freundlich}) \quad (4a)$$

$$n_{abs} = n_m \frac{b \cdot P}{[1 + (b \cdot P)^t]^{1/t}} \quad (\text{Toth}) \quad (4b)$$

其中 n_m 为饱和吸附量, b 为吸附平衡常数, t 为校正吸附位与吸附分子系数. 当 $t=1$ 时, 吸附等温线方程简化为 Langmuir 方程. 这里需要确定吸附相体积 v_a , 才能将实验测量的过剩吸附量与绝对吸附量相关联. 到目前为止, 有关超临界条件下吸附相体积的确定都是经验方法^[18~21], 其中一种方法是将固-气体系的吸附相体积处理为一个常数^[21]. 结合式 (2) 和式 (4) 来表示过剩吸附量, 其中 n_m, b, t, v_a 为未知参数, 可以通过非线性最小二乘法将实验数据拟合到方程而得出. 由此可根据式 (3) 求出吸附相密度, 是压力的函数.

图 6 给出了采用式 (2)、(4) 对 77 K 和 195 K 下的实验数据拟合的曲线以及计算得到的绝对吸附等温线. 表 1 列出了根据等不同等温线方程从实验拟合得到的 77 K 和 195 K 下的吸附相体积 v_a 和参数 t 的值. 由图可知, 两种较低温度下的实验数据都可以用式 (2) 很好地拟合, 表明这三个方程都可以很好地表达实验数据. 但是, 这三种等温线方程所描述的绝对吸附等温线与实验值之间存在的差值是不同的. 其原因在于, 式 (2) 中的某一特定吸附压力下的 $v_a \rho_g$ (即吸附空间中所包含的未被吸附的气相摩尔数) 的值和式 (4) 中绝对吸附量在该吸附压力下的值对于

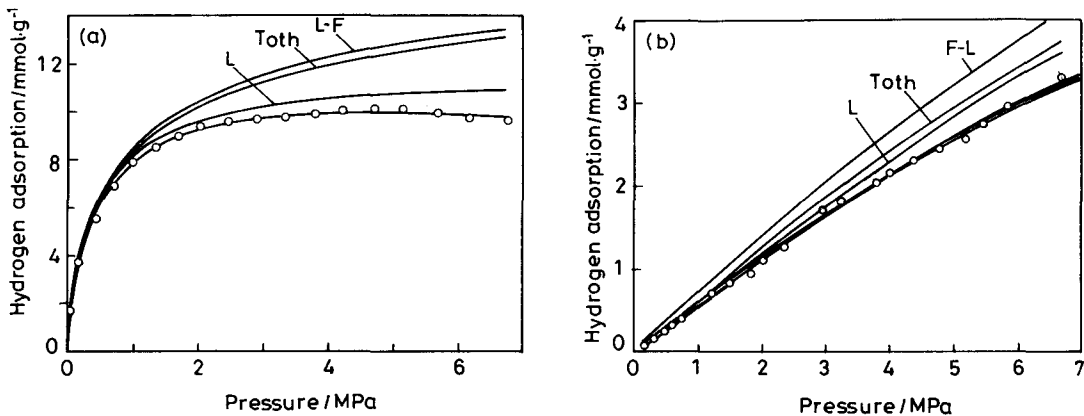


图 6 77 K 和 195 K 表面过剩吸附量与使用式 (4a, 4b) 计算的绝对吸附量曲线

Fig.6 Surface excess adsorption isotherm at 77 K (a) and 195 K (b) and absolute adsorbed amounts calculated from eqn. (4a, 4b). L is for Langmuir, L-F is for Langmuir-Freundlich, and T is for Toth equation. open circle is for experimental data, the curves through the open circles is for fitting from eqn.(2) and (4)

表 1 实验拟合确定的等温线方程中的部分参数

Table 1 Parameters in isotherm equations determined by fitting of experimental data

Equation	Toth		Langmuir-Freundlich		Langmuir	
$T(K)$	77	195	77	195	77	195
$v_a(ml/g)$	0.32	0.25	0.30	0.26	0.09	0.20
t	0.50	1.1	0.62	2.8		

不同的理论模型, 它们是不同的. 从表 1 中所示的 77 K 和 195 K 下的吸附相体积 v_a 和参数 t 的值可知, 使用 Toth 方程拟合所得的吸附相体积最大, Langmuir 方程的最小. 而由 Langmuir-Freundlich 方程拟合所得的 t 值大于 Toth 方程的所得的 t 值, 这导致 Langmuir-Freundlich 方程所描述的绝对吸附量曲线随压力变化高于 Toth 方程. 由于这两个因素的相互作用, 在某一特定的吸附压力下, Langmuir-Freundlich 方程描述的绝对吸附量最大, Langmuir 方程的最小, Toth 方程的居中.

本文所用的 ZSM-5 的总孔容为 0.36 ml/g, 但表 1 中 77 K 下氢的吸附相体积小于 ZSM-5 的总孔容, 这是符合实际情况的. 其原因是, 在临界温度以上气体在微孔中的吸附机理不同于临界温度以下蒸汽的吸附, 蒸汽吸附可由绝对吸附方程式 (4) 来描述. 而对于气体的超临界吸附, 即使吸附压力足够高吸附质也不会液化, 这样吸附相至少不会是液相, 它的聚集形态可能是一种类似于超临界流体的形式, 其密度高于相应温度和压力下的气相密度. 当提高吸附压力时, 吸附量相应增加, 但是随着吸附压力的进一步提高, 吸附空间中的气相密度会逐渐地接近吸附相密度. 当气相密度等于吸附相密度时, 吸附量达到一个最大值, 此时的表面过剩吸附量为零, 这是利用表面过剩吸附分析超临界吸附特征的关键. 但是, 这个吸附过程所得的总吸附量并不等于吸附剂的孔容, 因为在吸附空间中还存在一部分气相. 因此, 超临界吸附的吸附相体积应该小于吸附剂的孔容. 表 1 中用 Toth 方程和 Langmuir-Freundlich 方程拟合得到的吸附相体积 v_a 与 ZSM-5 的孔容差值较小, 可以认为拟合是合理的. 而用 Langmuir 方程拟合得到吸附相体积 v_a 仅为 0.09 ml, 比 ZSM-5 的孔容小一个数量级, 表明用 Langmuir 方程拟合的数据误差较大.

由图 7 可知, 由 Toth 方程和 Langmuir-Freundlich 方程计算所得的吸附相密度都小于液氢密度, 而使用 Langmuir 方程得到的吸附相密度则远远超过了液氢的密度. 这在与临界温度 (33.2 K) 相距甚远而压力又不是太高的条件下显然是不可能的. 其原因在于, 描述蒸汽相吸附平衡的简单 Langmuir 方程在超临界温度以上不足以反映氢在吸附剂 ZSM-

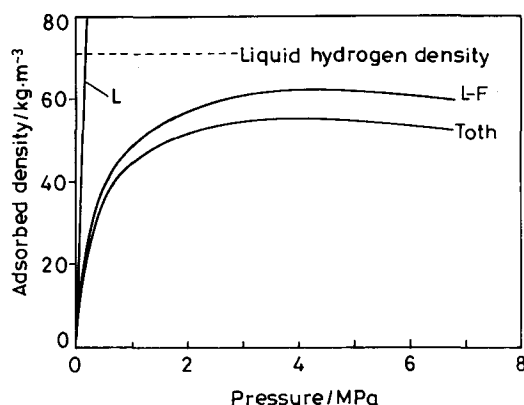


图 7 77 K 下使用式 (4a, 4b) 和式 (3) 计算得到的氢在 ZSM-5 上的吸附相密度曲线

Fig.7 Calculated adsorbed phase density from eqn. (4a, 4b) and (3) for hydrogen on ZSM-5 at 77 K

5 表面上的吸附状态. 而 Toth 方程和 Langmuir-Freundlich 方程增加了反应吸附质在吸附剂表面存在状态的一个参数 t . 胡涛等^[22]认为, 当吸附剂表面一个活性中心吸附一个分子时 t 为 1, 这两个方程就回到了 Langmuir 方程; 而当一个活性中心吸附两个分子时 t 为 0.5, t 值一般小于 1 并随温度的升高而变大. 从表 1 可知, 这两个方程在 77 K 下的拟合 t 值都小于 1 而 195 K 下的 t 值都大于 1. 但相对于 Toth 方程, 用 Langmuir-Freundlich 方程所导出的吸附参数可比 1 大很多, 而且在低压时不能得到 Henry 常数. 由此可见, Toth 方程更为适用于描述 ZSM-5 的氢超临界吸附等温线. 因此, 本文在利用实验数据计算吸附相密度时选用 Toth 方程.

采用上述方法得到的 77 K/5 MPa、195 K/7 MPa 和 293 K/7 MPa 下的氢吸附相密度分别为 55.6、20.6 和 11.9 kg/m³. Nijkamp 等^[8]对 77 K 下沸石微孔中氢吸附的密度的计算结果为 44 kg/m³ (相当于液氢密度的 63%), 可见本文的结果偏高. 其偏差可能与样品的颗粒度、含水状态以及阳离子类型等因素有关. 而在相同条件下, 压缩氢的密度分别为 16.3、8.20 和 5.40 kg/m³. 这表明吸附于微孔中氢的密度介于液氢和气相之间, 是一种超临界流体.

3 结 论

1. 氢在沸石分子筛 ZSM-5 上的吸附等温线具有 I-型等温线的特征, 脱附与吸附等温线基本重合, 属于物理吸附. 在 77 K 的最大氢吸附量可达 1.97%.

2. ZSM-5 分子筛具有均匀的表面吸附势场, 其等量吸附热为 3.8 kJ/mol, 与吸附量无关.

3. 基于 Toth 方程的表面过剩吸附等温线模型可以恰当地描述气体在沸石分子筛微孔中的超临界吸附. 吸附于沸石分子筛微孔中的氢为超临界流体.

参 考 文 献

- 1 A.Dedieu (Ed), *Transition Metal Hydrides*, (New York: Wiley Pub Inc, 1992) p.64
- 2 S.C.Amendola, S.L.Sharp-Goldman, M.S.Janjua, N.C.Spencer, M.T.Kelly, P.J.Petillo, M.Binder, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**(10), 969(2000)
- 3 F.L.Darkrim, P.Malbrunot, G.P.Tartaglia, *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**(2), 193(2002)
- 4 F.Darkrim, D.Levesque, *J. Phys. Chem. B*, **104**(29), 6773(2000)
- 5 ZOU Yong, HAN Buxin, YAN Haike, *Acta Energetica Sinica*, **19**(4), 449(1998)
(邹 勇, 韩布兴, 阎海科, *太阳能学报*, **19**(4), 449(1998))
- 6 J.Weitkamp, M.Fritz, S.Ernst, *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**(12), 967(1995)
- 7 H.W.Langmi, D.Book, A.Walton, S.R.Johnson, M.M.Al-Mamouri, J.D.Speight, P.P.Edwards, I.R.Harris, P.A.Anderson *J. of Alloys and Compounds*, **404~406**(1-2), 637(2005)
- 8 M.G.Nijkamp, J.E.M.J.Raaymakers, A.J.van Dillen, K.P.de Jong, *Appl. Phys. A: Materials Science and Processing*, **72**(5), 619(2001)
- 9 T.C.Golden, S.Sircar, *J. Colloid Interface Sci.*, **162**(1), 182(1994)
- 10 ZHOU Li, ZHOU Yaping, *Science in China (Series B)*, **26**(5), 473(1996)
(周 理, 周亚平, *中国科学 (B 辑)*, **26**(5), 473(1996))
- 11 ZHAN Liang, LI Kaixi, ZHU Xingming, SONG Yan, LI Chunxiang, LING Licheng, *Materials Science & Engineering(Chinese)*, **20**(1), 31(2002)
(詹 量, 李开喜, 朱星明, 宋 燕, 吕春祥, 凌立成, *材料科学与工程*, **20**(1), 31(2002))
- 12 D.Schuring, A.O.Koriabkina, A.M.de Jong, B.Smit, R.A.van Santen, *J. Phys. Chem. B*, **105**(32), 7690(2001)
- 13 Z.Du, G.Manos, T.J.H.Vlugt, B.Smit, *AIChE J.*, **44**(8), 1756(1998)
- 14 B.Smit, T.L.M.Maesen, *Nature*, **374**, 42(1995)
- 15 R.Krishna, B.Smit, S.Calero, *Chem. Soc. Rev.*, **31**(3), 185(2002)
- 16 CHEN Zhongxiu, LU Jiangang, LIU Xueyuan, DING Tongfu, *Chinese J. of Chem. Eng.*, **8**(4), 283(2000)
(陈钟秀, 卢建刚, 刘学媛, 丁同富, *中国化学工程学报*, **8**(4), 283(2000))
- 17 L.Zhan, K.X.Li, R.Zhang, Q.F.Liu, CH.X.Lü, L.CH.Ling, *J. Supercrit. Fluid*, **28**(1), 37(2004)
- 18 Chao Zhang, Xuesheng Lu, Anzhong Gu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**(12), 1271(2004)
- 19 L.Zhou, Y.Zhou, S.Bai, CH.Lü, B.Yang, *J. Colloid Interface Sci.*, **239**(1), 33(2001)
- 20 M.Li, A.Z.Gu, *J. Colloid Interface Sci.*, **273**(2), 356(2004)
- 21 D.D.Do, H.D.Do, *Carbon*, **41**(9), 1777(2003)
- 22 HU Tao, MA Zhengfei, YAO Huqing, *Journal of Natural Gas Chemical Engineering*, **27**(2), 36(2002)
(胡 涛, 马正飞, 姚虎卿, *天然气化工*, **27**(2), 36(2002))